اسم المحاضرة

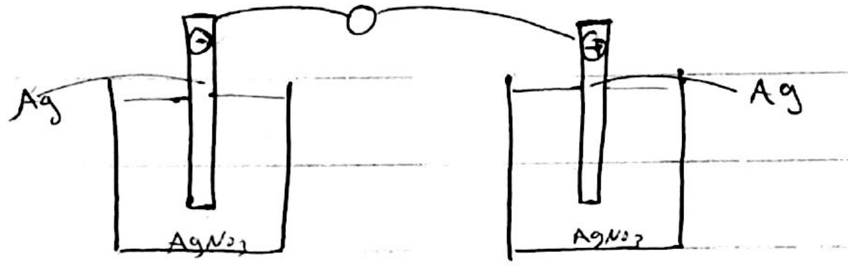
الكيمياء الكهربائية (2)

اسم الدكتور/ة مواهب جني

التاريخ :

اسم المادة
كيمياء

خلايا التركيز:



الإرجاع $C_1 < C_2$ الأكسدة

$\ominus \quad Ag \rightarrow Ag^+_{(c_1)} + e^-$

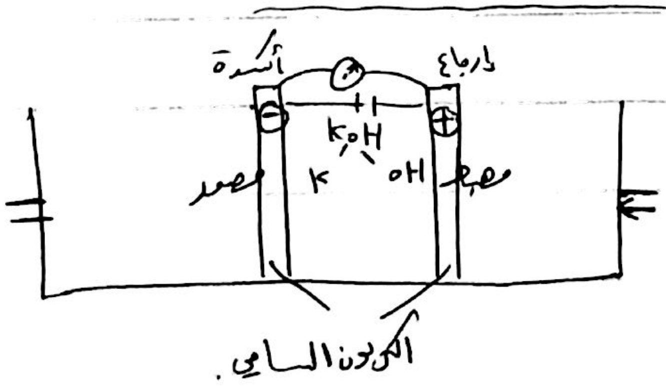
$\oplus \quad Ag^+_{(c_2)} + e^- \rightarrow Ag \quad +$

$Ag^+_{(c_2)} \rightarrow Ag^+_{(c_1)}$

نستنتج أن الكمون القياسي لهذه الخلية يساوي الصفر.

خلايا الوقود:

$V \simeq 1,3\ V$



* من صفات خلايا الوقود أنه يحافظ على كمية الهيدروكسيد وبالتالي يحافظ على تيارات عالية وثابتة.

⊖ $2H_2 + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$

⊕ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

ترموديناميك الخلايا

$W_e = q.V$ — q: كمية الكهرباء المارة

$W_e = z.F.E$ — z: عدد الالكترونات المتنقلة في الخلية في المعادلة المشتركة لأصغر نصفيها.

$\Delta G = -W_e$

$$\boxed{\Delta G = -zF.E}$$

F: كمية الكهرباء الموجودة في 1 mol فاراداي.

E: أعظم قوة لفرق الكمون (القوة المحركة الكهربائية)

$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$ في الحالة القياسية

$E > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ (تلقائي)

$E < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ (غير تلقائي)

$E = 0 \rightarrow \Delta G = 0$ (توازن)

علاقة نرنست $E_{N.C}$

$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT \ln Q$$

ملاحظة: Q ثابت التوازن ليس في نقطة التوازن بل في لحظة غير توازنية

ولكن Q تسمى لها ثابت التوازن (الحالة التوازنية).

$$Q = \frac{\text{جداء تراكيز المواد الناتجة مرفوعة إلى أس عدد مولاتها.}}{\text{جداء تراكيز المواد المتفاعلة مرفوعة إلى أس عدد مولاتها.}}$$

$$\Rightarrow -ZFE = -ZFE^{\theta} + RT \ln Q$$

نقسم على $(-ZF)$

$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

نحول إلى log

$; R, T, F = const$

$$\Rightarrow \boxed{E = E^{\theta} - \frac{0,0591}{Z} \log Q} \quad --*$$

ملاحظة: نطبق * هذه العلاقة على تفاعل الخلية الكاملة بشرط أن تكون تلقائي:

مثال $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ (تفاعل كلي).

كما و نطبق علاقة نرنست على تفاعل الإلكترود الوحيد (تفاعل نصف الخلية) لكن بشرط أن تكتب على شكل الإرجاعي.

مثال: $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$ (نصف الخلية على شكل إرجاعي)

مثال على التفاعل الكلي: $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

$$E_{\text{دانيل}} = 1,1 - \frac{0,0591}{2} \log \left(\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}} \right)$$

مثال لـ تفاعل نصف الخلية :

(أكسدة) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

تحوله لاختزال $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$

(اختزال) $E_{Zn} = E_{Zn} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$

(تأكسد) $E_{Zn} = E_{Zn} + \frac{0.0591}{2} \log [Zn^{2+}]$

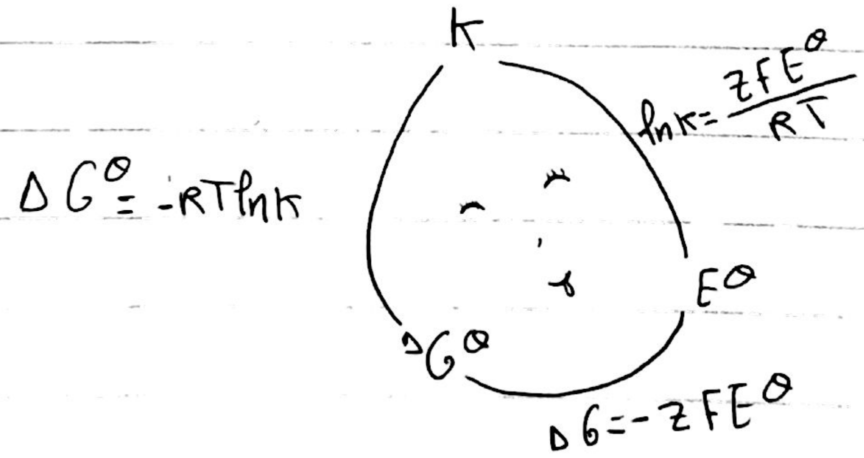
حساب ثابت التوازن

$\Delta G = -RT\ln K + RT\ln Q$

$\Rightarrow RT\ln K = ZFE^\circ$

$$\ln K = \frac{ZFE^\circ}{RT}$$

★ ربط الثلاث ★



مسألة: إذا أردت إنشاء خلية من الكترود الرصاص في محلول يحوي شوارده والكترود النحاس في محلول يحوي شوارده تراكيزها $1[M]$ عند $t = 25°C$ المطلوب

① حدد القطبية (المصعد والمهبط) وحدد المرجع والمؤكسد الأكسدة والارجاع وجهة حركة الالكترونات والقطب الموجب والقطب السالب؟

② اكتب التفاعلات النصفية والتفاعل الكلي الحادث في تلك الخلية؟

③ احسب القوة المحركة القياسية للخلية السابقة؟ وبين إذا كان التفاعل تلقائي؟

④ احسب قيمة ثابت التوازن للخلية السابقة؟ وماذا تستنتج؟

⑤ احسب كمون الخلية السابقة عند $25°$؟

وتراكيز الشوارد $[Pb^{2+}] = 10^{-2}[M]$, $[Cu^{2+}] = 10^{-1}[M]$ علماً أن

$$E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337\ V , \quad E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126\ V$$

الحل:

مهبط $E^{\theta}_{Cu^{2+}/Cu} > E^{\theta}_{Pb^{2+}/Pb}$ مصعد

① مصعد $\ominus\ Pb / Pb^{2+} // Cu^{2+} + Cu\ \oplus$ مهبط

مرجع — مؤكسد

أكسدة — إرجاع

② $Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ +

تفاعل كلي: $Pb_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

(3) $E^\theta = E^\theta_{Pb/Pb^{2+}} + E^\theta_{Cu^{2+}/Cu}$

$E^\theta = +0,126 + 0,337$

$E^\theta = 0,463\ V$

[illegible] $\Rightarrow E^\theta = 0,463 > 0$

$\Rightarrow \Delta G = -ZFE^\theta < 0$ (تلقائي)

(4) $$\ln K = \frac{ZFE^\theta}{RT}$$

$$= \frac{2 \times 96500 \times 0,463}{8,314 \times 298} = 36,07$$

$$E = E^\theta - \frac{0,0591}{Z} \log\left(\frac{Pb^{2+}}{Cu^{2+}}\right)$$

$$= 0,463 - \frac{0,0591}{2} \log\left(\frac{10^{-2}}{10^{-1}}\right)$$

$$E = 0,4925$$

Good luck